

Generate Collection Print

JP 5-97965

L4: Entry 45 of 58

File: DWPI

Apr 20, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-164534

DERWENT-WEEK: 199320

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. useful for sealing semiconductor devices - comprises phenol! aralkyl resin and epoxy! resin obtd. by epoxidising phenol! aralkyl resin

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
MITSUI TOATSU CHEM INC	MITK

PRIORITY-DATA: 1991JP-0257378 (October 4, 1991)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05097965 A	April 20, 1993		006	C08G059/20

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05097965A	October 4, 1991	1991JP-0257378	<i>water abs 0.38%</i>

INT-CL (IPC): C08G 59/20; C08G 59/32; C08G 59/62; H01L 23/29; H01L 23/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05097965A

## BASIC-ABSTRACT:

An epoxy resin compsn. comprises a phenol aralkyl resin or formula (I) and an epoxy resin obtd. by epoxidating the phenol aralkyl resin at a mol. ratio of hydroxyl gp. in the phenol aralkyl resin:epoxy gp. in the epoxy resin of 0.5-1.5:1. In (I), n is at least 0.

USE/ADVANTAGE - The epoxy resin compsns. have a low modulus, a low linear expansion coefft., a low water absorption and excellent heat, solder crack and solder water moisture resistance. They are useful for sealing semiconductor devices such as diodes, transistors, IC's and LSI's, and for paints, laminates and adhesives.

In an example, a mixt. of 100 pts. wt. of a resin with an epoxoy equiv. of 240 g/equiv. and a softening temp. of 75 deg. C obtd. by reacting 'Milex XL-225' (RTM) and epichlorohydrin, 73 pts. wt. 'Milex XL-225' (RTM) with a softening temp. of 93 deg. C a phenol aralkyl resin, 1 pt. wt. triphenylphosphine as curing accelerator, 500 pts. wt. fused silica, 1.5 pts. wt., carnauba wax, 1 pt. wt. C black and 2 pts. wt. glycidoxypropyl trimethoxysilane was kneaded for 5 mins. at 100-110 deg. C, cooled and ground to give an epoxy resin compsn. A test specimen prepnd. from the compsn. by compression moulding has a Tg of 145 deg. C, a modulus of 1440 kg/mm<sup>2</sup>, a water absorption of 0.38% and a linear expansion coefft. of  $1.79 \times 10^{-5}$  /deg. C.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYPOXIDE RESIN COMPOSITION USEFUL SEAL SEMICONDUCTOR DEVICE COMPRISE  
POLYPHENOL ARALKYL RESIN POLYEPOXIDE RESIN OBTAIN EPOXIDATION POLYPHENOL ARALKYL RESIN

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-97965

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. C 0 8 G 59/20 59/32 59/62 H 0 1 L 23/29	識別記号 NHN NHQ NJR	府内整理番号 8416-4 J 8416-4 J 8416-4 J	F I 8617-4 M	技術表示箇所 R
審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平3-257378

(22)出願日 平成3年(1991)10月4日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 安東 真司

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 飯室 茂

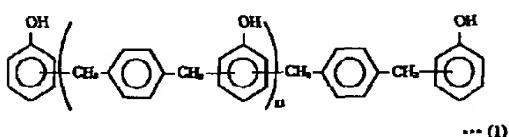
愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 一般式(1)



(式中、nは0以上の整数を示す)

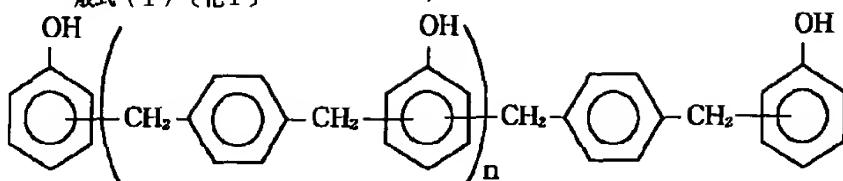
で示されるフェノールアラルキル樹脂、および、該フェノールアラルキル樹脂をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂を必須成分とする樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、該フェノールアラルキル樹脂のヒドロキシル基が0.5~1.5モルであるエポキシ樹脂組成物。

【効果】 該樹脂組成物は、弾性率、線膨張率および吸水率が低く、かつ、優れた耐熱性を併せ有する。さらに、優れた耐半田クラック性と半田耐湿性を有するので半導体封止材として用いることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(1)〔化1〕



2

… (1)

(式中、nは0以上の整数を示す)で示されるフェノールアラルキル樹脂、および、該フェノールアラルキル樹脂をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂を必須成分とする樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、該フェノールアラルキル樹脂のヒドロキシル基が0.5～1.5モルであるエポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エポキシ樹脂組成物に関する。更に詳しくは、弾性率、線膨張率および吸水率が低く、かつ、耐熱性および耐半田クラック性に優れたエポキシ樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ダイオード、トランジスタ、IC、LSIなどの半導体素子を封止する方法として、エポキシ樹脂等を用いた、いわゆる樹脂封止法が広く行われている。特に、エポキシ樹脂またはノボラック型フェノール樹脂を主成分とする樹脂組成物が原料の低廉さ、耐熱性、成形性、電気特性に優れているため、樹脂封止法の主流となっている。

【0003】ところで、最近の半導体素子関連技術の進歩は殊の外早く、しかも多様化しており、従来のエポキシ樹脂またはノボラック型フェノール樹脂を主成分とする樹脂組成物を封止材として用いる従来の方法では解決し得ない種々の問題が生じている。

【0004】例えば、ICの高集積化に伴いチップサイズが大型化し、逆にパッケージの形状は、表面実装化の更なる伸長もあり、小型化、薄型化の傾向にある。すなわち、大型のチップを小型で薄型のパッケージに封入する必要が生じ、この際、熱応力によりクラックが発生しきな問題となっている。

【0005】また、半田づけ工程においては、パッケージそのものが200°C以上の高温に急激にさらされるこ

10※とにより、パッケージ内の水分が急激に膨張し、パッケージ内にクラックを発生させ、半導体の信頼性を低下させる原因となっている。

【0006】これらの問題を解決するために、種々のエポキシ組成物が提案されているが、未だ充分な効果が得られていない。

【0007】例えば、特開昭59-105018号公報には硬化剤として、フェノールとアラルキルエーテルとの重総合物を用いた封止用樹脂組成物が提案されている。しかし、この樹脂組成物は、低吸水率、低弾性率の点では優れているものの、ガラス転移温度が低いため耐熱性が劣り、耐半田クラック性の点では満足のいくものではない。

【0008】また、特開昭61-168620号公報には、耐熱性に優れたエポキシ樹脂組成物が提案されている。該組成物は、多官能性エポキシ樹脂を使用しているため架橋密度が上がり、耐熱性が優れている。しかし、吸水率が高くなり、特に半田づけ工程でクラックが発生する頻度が高く満足のいくものではない。

## 【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題を解決することを課題とし、弾性率、線膨張率および吸水率が低く、かつ、耐熱性および耐半田クラック性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

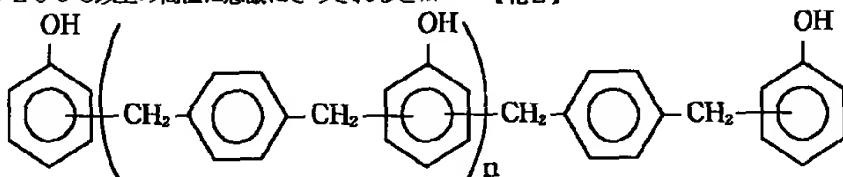
## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フェノールアラルキル樹脂、および、該フェノールアラルキル樹脂をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂を必須成分とするエポキシ樹脂組成物が上記の課題を解決するものであることを見出し、本発明に到ったものである。

【0011】すなわち、本発明は、一般式(1)〔化2〕

## 【0012】

## 【化2】



… (1)

(式中、nは0以上の整数を示す)で示されるフェノールアラルキル樹脂、および、該フェノールアラルキル樹脂をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂を必須成分とする樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、該フェノールアラルキル樹脂のヒドロキシル基が0.5~1.5モルであるエポキシ樹脂組成物である。

【0013】本発明のエポキシ樹脂組成物の最大の特徴は、弾性率、線膨張率および吸水率が低く、かつ、優れた耐熱性を併せ持つ点である。これらの特性は、いずれも半導体封止用エポキシ樹脂組成物としては極めて重要ななものであり、從来これらの特性を全て併せ持つエポキシ樹脂組成物は知られていない。これはフェノールアラルキル樹脂および該フェノールアラルキル樹脂をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂を必須成分とするエポキシ樹脂を用いることにより初めて可能となったものである。

【0014】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記一般式(1)で表されるフェノールアラルキル樹脂、および、該フェノールアラルキル樹脂をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂を必須成分とするが、その他のフェノール樹脂、その他のエポキシ樹脂、硬化促進剤、各種充填剤等を本発明の目的を損なわない範囲であれば添加してもよい。

【0015】本発明に用いるフェノールアラルキル樹脂は、一般的には、フェノールと $\alpha, \alpha'$ -ジメトキシバラキシレン、 $\alpha, \alpha'$ -ジクロロバラキシレン等をフリーデルクラツ反応により縮合させることによって得ることができる。代表的なものがミレックスXL(三井東圧化学(株)製)という商品名で市販されている。該フェノールアラルキル樹脂は、上記一般式(1)におけるnが0以上の整数であるが、0~20であることが本発明の目的から好ましい。

【0016】本発明に用いるエポキシ樹脂は、上記のフェノールアラルキル樹脂をエポキシ化することにより得られる。エポキシ化する方法は公知の方法が適用できる。すなわち、ハロゲン化水素アクセプターの存在下、40~120°Cの温度範囲において、フェノールアラルキル樹脂をエビハロヒドリン、好ましくはエピクロルヒドリンを用いてエポキシ化する。

【0017】ハロゲン化水素アクセプターの例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物を挙げることができる。ハロゲン化水素アクセプターはフェノールアラルキル樹脂とエビハロヒドリンとの加熱された混合物に徐々に添加され、反応混合物のpHを約6.5~10に維持するようにするのが好適である。

【0018】エポキシ化反応に使用されるエビハロヒドリンの割合はフェノールアラルキル樹脂のOH基含有量によるが、通常、該OH基1当量に対し、2.0~3.0

当量、好ましくは2.0~1.0当量の過剰量のエビハロヒドリンが使用される。反応生成物から過剰のアクセプター物質および副生する塩を除去する方法は、通常、水洗等の手段によって行われる。

【0019】上述のように、本発明において用いるエポキシ樹脂は、ハロゲン化水素アクセプターの存在下で、前記一般式(1)で示されるフェノールアラルキル樹脂をエビハロヒドリンを用いてエポキシ化することにより得られるエポキシ樹脂(以下、必須エポキシ樹脂といふ)であるが、この他、ノボラック樹脂、ジシクロベンタジエン変性フェノール樹脂、レゾール系フェノール樹脂等のグリシジルエーテル、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸のグリシジルエステル、アニリン、イソシアヌール酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したもの、分子内オレフィンをエポキシ化した脂環式エポキシ樹脂等(以下、併用エポキシ樹脂といふ)を併用することも可能である。

【0020】この併用エポキシ樹脂の使用量は、必須エポキシ樹脂と併用エポキシ樹脂の合計量に対し、50重量%未満であることが好ましい。50重量%以上であると本発明のエポキシ樹脂組成物の最大の特徴である上記の特性、すなわち、弾性率、線膨張率および吸水率が低く、かつ、耐熱性に優れると言う特性が保てなくなるので好ましくない。

【0021】また、本発明においては、上記一般式(1)で表されるフェノールアラルキル樹脂を硬化剤として用いるが、この他、ノボラック樹脂、ジシクロベンタジエン変性フェノール樹脂またはレゾール系フェノール樹脂等(以下、併用フェノール樹脂といふ)を併用することも可能である。

【0022】これらの併用フェノール樹脂の使用してもよい量は、本発明の構成成分であるフェノールアラルキル樹脂と併用フェノール樹脂の合計量に対し、50重量%未満であることが好ましい。50重量%以上であると本発明のエポキシ樹脂組成物の最大の特徴である上記の特性、すなわち、弾性率、線膨張率および吸水率が低く、かつ、耐熱性に優れると言う特性が保てなくなるので好ましくない。

【0023】これらの併用フェノール樹脂の軟化点が60~120°C、OH基当量が90~500の範囲が好ましく、さらに好ましくは軟化点が65~100°C、OH基当量が95~400の範囲である。軟化点またはOH基当量が、上記の範囲を外れる場合は、本発明のエポキシ樹脂組成物の特徴である上記の特性が保てなくなるため好ましくない。これらの併用フェノール樹脂は、単独で併用してもよいが、2種以上の混合物として併用してもかまわない。

【0024】必須エポキシ樹脂と硬化剤であるフェノールアラルキル樹脂の混合比は、該エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、フェノールアラルキル樹脂のヒドロキシル基が0.5～1.5モルの範囲が好ましい。この範囲を外れると、本発明のエポキシ樹脂組成物の特徴である上記の特性が保てなくなるため好ましくない。

【0025】併用エポキシ樹脂および／または併用フェノール樹脂を用いる場合は、それぞれ合計のエポキシ基1モルに対し、合計のヒドロキシル基が0.5～1.5モルの範囲とすることが好ましい。

【0026】本発明のエポキシ樹脂組成物には、硬化促進剤としてエポキシ樹脂のエポキシ基と硬化剤樹脂であるフェノールアラルキル樹脂等のヒドロキシル基の反応を促進する化合物を用いることができる。

【0027】該硬化促進剤として、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエチルアミン、トリエチレンテトラミン、メタキシリジアミン、ジメチルベンジルアミン等のアミン類、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、1,2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ブチルフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン、オクチルホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等が挙げられる。

【0028】その添加量はエポキシ樹脂に対し0.001重量%から5重量%が好ましい。添加量が0.001重量%未満の場合はエポキシ樹脂のエポキシ基と硬化剤樹脂のヒドロキシル基の反応に時間がかかりすぎるので好ましくない。また、5重量%を越える場合は、本発明のエポキシ樹脂組成物の特徴である上記の特性が保てなくなるため好ましくない。

【0029】また、本発明には無機充填剤として、結晶性シリカ、溶融シリカ、アルミナ、クレー、チタンホワイト、ジルコン、ホウ素、ベリリア、マグネシア、ジルコニア、フォーステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、硫酸バリウム、石英ガラス、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ガラス繊維等を1種以上配合することができる。

【0030】さらに、本発明には必要に応じて、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル類、天然ワックス

類、合成ワックス類、酸アミド類、パラフィン等の離型剤、プロム化合物、アンチモン、リン等の難燃化剤、カーボンブラック等の着色剤、エポキシシラン、アミノシラン、ビニルシラン、アルキルシラン、有機チタネート等のシランカップリング剤、その他、可撓性付与剤等の添加剤を適宜配合してもよい。

【0031】上記の原材料を用いて本発明のエポキシ樹脂組成物を製造する一般的な方法としては、所定の配合量の原材料混合物をミキサー等によって充分混合したのち、熱ロール、押出機等によって混練し、冷却し、粉砕する方法を挙げることができる。

【0032】また、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体を封止する方法としては、低圧トランスファー成形法が一般的であるが、インジェクション成形、圧縮成形、注型等の方法を採用する事もできる。

【0033】以上のようにして得られる本発明のエポキシ樹脂組成物は、弾性率、線膨張率および吸水率が低く、かつ、優れた耐熱性を有するので、半導体の封止材の他、塗料、積層材または接着剤等として用いることができる。

#### 【0034】

【実施例】以下、製造例、実施例、比較例、試験例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0035】製造例1

三井東圧化学(株)社製、ミレックスXL-225(軟化点93℃)を50gとエピクロルヒドリン150gを混合し、攪拌機、温度計、ディーンスターク共沸蒸留トラップ、滴下ロートを備えた反応容器に装入した。この混合物を攪拌しながら115～119℃に昇温した後、同温度で4.7%水酸化ナトリウム水溶液6.4gを2時間で滴下し、留出した水は連続的に分離回収し、エピクロルヒドリンの相は反応器に戻した。滴下終了後留出水の除去により反応は終了する。この後過剰のエピクロルヒドリンを減圧蒸留し、反応生成物をメチルイソブチルケトン200gに溶解し、塩化ナトリウム及び水酸化ナトリウムをろ過した後、溶剤を減圧蒸留により留去し、必須エポキシ樹脂を得た。エポキシ当量は240g/eq、軟化点は75℃であった。この樹脂を樹脂Aとする。

#### 【0036】実施例1

製造例1で製造した樹脂A、硬化剤樹脂として軟化点80℃の三井東圧化学(株)社製、ミレックスXL-225(この樹脂を樹脂Bとする)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(以下、TPPと言う)、充填剤として溶融シリカ、離型剤としてカルナウバワックス、着色剤としてカーボンブラック、カップリング剤としてグリシドキシプロピルトリメトキシシランを〔表1〕に示す重量比で配合し、混練温度100℃～110℃、混練時間5分の条件でロール混練を行った。シート状の混練物を冷却したのち、粉砕しエポキシ樹脂組成物を得た。

【0037】次に、該組成物を  $200 \text{ kg/cm}^2$ 、 $170^\circ\text{C}$ において5分間圧縮成形することにより所定の形状の成形品を作製し、さらに、 $175^\circ\text{C}$ で5時間ポストキュアした。得られた成形品のガラス転移温度、線膨張係数、曲げ弾性率、吸水率を評価した。

【0038】ガラス転移温度（単位：℃）；理学電機製TMA装置を用い成形品の温度-線膨張曲線から、その屈曲点の温度をガラス転移温度とした。温度測定は常温から $250^\circ\text{C}$ まで、昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

【0039】線膨張係数（単位： $\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ）；常温 10 からガラス転移温度までの値を求めた。

【0040】曲げ弾性率（単位： $\text{kg/mm}^2$ ）；島津 \*

\*製作所製オートグラフを用い、 $4 \text{ mm} \times 127 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の成形品で、試験速度 $2 \text{ mm}/\text{分}$ 、支点間距離 $64 \text{ mm}$ で行った。

【0041】吸水率（単位：%）； $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の成形品を $100^\circ\text{C}$ で24時間煮沸した後の重量変化から求めた。得られた結果を【表1】に示す。

【0042】実施例2、比較例1～2

それぞれ【表1】に示す原料を用い、実施例1と同様にして成形品を得、同様にして各特性を評価した。得られた結果を【表1】に示す。

【0043】

【表1】

		実施例		比較例	
		1	2	1	2
エポキシ樹脂	種類	樹脂A	樹脂A	EOCN *	EOCN *
	重量部	100	100	100	100
硬化剤	種類	樹脂B	樹脂B	PN **	XL ***
	重量部	73	73	49	81
硬化促進剤	種類	TPP	24Z****	TPP	TPP
	重量部	1	1	1	1
溶融シリカ	(重量部)	500	500	464	560
カルナウバワックス	(重量部)	1.5	1.5	1.5	1.5
カーボンブラック	(重量部)	1	1	1	1
グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	(重量部)	2	2	2	2
ガラス転移温度 (℃)		145	150	143	130
弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )		1440	1442	1530	1450
吸水率 (%)		0.38	0.39	0.49	0.42
線膨張係数( $\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ )		1.79	1.78	1.85	1.84

注> \*EOCN : オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、

エポキシ当量 214、軟化点  $75^\circ\text{C}$ 、日本化薬(株) 製；EOCN 102S

\*\*PN : フェノールノボラック樹脂、軟化点  $96^\circ\text{C}$

\*\*\*XL : ザイロック樹脂、三井東圧化学(株) 製；XL-225LL

\*\*\*\*24Z : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

#### 【0044】試験例

実施例1～2、比較例1～2で製造したエポキシ樹脂組成物をタブレット化し、低圧トランスファー成形にて、 $175^\circ\text{C}$ 、 $70 \text{ kg/cm}^2$ 、120秒の条件で、半田クラック試験用として $6 \times 6 \text{ mm}$ のチップを $52 \text{ p}\varphi$ ※50

※ケージに封止し、また半田耐湿試験用として $3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のチップを $16 \text{ p}\varphi$ SOPパッケージに封止した。

【0045】封止したテスト用素子について下記の半田クラック試験及び半田耐湿試験を行った。

半田クラック試験；封止したテスト用素子を $85^\circ\text{C}$ 、8

5%RHの環境下で72時間放置し、その後260℃の半田浴に10秒間浸した後、顕微鏡で外部クラックを観察し、クラックが発生した素子の数を計数した。

【0046】半田耐湿試験；封止したテスト用素子を85℃、85%RHの環境下で72時間放置し、その後260℃の半田浴に10秒間浸した後、プレッシャークッ\*

\*カーテスト（125℃、100%RH）を行い回路のオープン不良率が50%となる時間を測定した。試験結果を【表2】に示す。

【0047】  
【表2】

	半田クラック性 (クラック数／総数)	半田耐湿性 (50%不良発生時間)
試験例 1	0/16	300時間以上
試験例 2	0/16	300時間以上
比較試験例 1	16/16	180時間
比較試験例 2	3/16	290時間

## 【0048】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、弾性率、線膨張率および吸水率が低く、かつ、優れた耐熱性を併せ有する。さらに、優れた耐半田クラック性と半田※20

※耐湿性を有するので半導体封止材として用いることができる。また、上記の特性を生かして塗料用、積層用および接着剤用等として広い分野において利用できるので、産業上極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 23/31